

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭54—5921

⑪Int. Cl.²
C 07 C 119/042
C 07 C 118/02

識別記号

⑫日本分類
16 B 8

厅内整理番号
7731-4H
7731-4H

⑬公開 昭和54年(1979)1月17日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭不飽和カルボン酸の2-イソシアナトアルキルエステルを製造する方法

アメリカ合衆国ミシガン州ミドランド・デイナ2800

⑮特 許 願 昭53—72003

⑯出 許 願 昭53(1978)6月14日

アメリカ合衆国ミシガン州ミドランド・アボット・ロード2030

優先権主張 ⑰1977年6月15日 ⑲アメリカ国
Priority (U.S.) ⑳806805

⑳代理人 弁理士 湯浅恭三 外2名

㉑発明者 ケネス・アレン・バーデット

明細書の添書(内容に変更なし)

明細書

1. [発明の名称]

不飽和カルボン酸の2-イソシアナトアルキルエステルを製造する方法

2. [特許請求の範囲]

1. 塩酸受容体の水溶液の存在において水溶性2-アルケニル-2-オキサゾリンと水非混和性有機溶剤中のホスゲンの溶液とを反応させることによつて不飽和カルボン酸の2-イソシアナトアルキルエステルを製造する方法において、その反応混合物中に水溶液として2-アルケニル-2-オキサゾリンを加え、その2-アルケニル-2-オキサゾリンの水溶液は(A)2-アルキル-2-オキサゾリンとホルムアルデヒドとを反応させ、2-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリンを形成し、(B)その2-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリンを脱水し、2-アルケニル-2-オキサゾリンを形成し、そして(C)凝縮された時、その2-アルケニル-2-オキサゾリンの水溶液からなる(B)での

反応生成物から揮発性組成物を分離することを特徴とする不飽和カルボン酸の2-イソシアナトアルキルエステルを製造する方法。

2. その2-アルキル-2-オキサゾリン化合物の2-アルキル基は1~3の炭素原子を含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は塩酸受容体の水溶液の存在において水溶性2-アルケニル-2-オキサゾリンと水非混和性有機溶剤中のホスゲンの溶液とを反応させることによつて不飽和カルボン酸の2-イソシアナトアルキルエステルを製造する方法において、その反応混合物中に水溶液として2-アルケニル-2-オキサゾリンを加え、その2-アルケニル-2-オキサゾリンの水溶液は(A)2-アルキル-2-オキサゾリンとホルムアルデヒドとを反応させ、2-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリンを形成し、(B)その2-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリンを脱水し、2-アルケニル-2-オキサゾリンを形成し、そして(C)凝縮された時、その2-アルケニル-2-オキサゾリンの水溶液からなる(B)での

を形成し、そして(C) 緩縮した時、その2-アルケニル-2-オキサゾリンの水溶液からなる(B)での反応生成物から揮発性組成物を分離することを特徴とする不溶和カルボン酸の2-イソシアナトアルキルエステルを製造する方法に関する。

本発明は、メチレンクロライドのような水非混和性溶剤中の溶液として反応混合物に加えることを必要とする英國特許1,252,099のような最初とも近い公知技術よりも実質上すぐれている。水非混和性溶剤中に溶解されるべき無水の2-アルケニル-2-オキサゾリンを製造することはもやは必要はない。本発明方法において使用された水非混和性の総量は、その公知の方法に比べて実質的減少され、経済的である。又作業安全性の点で十分な利点がある。2-アルケニル-2-オキサゾリン、特に2-ビニル-2-オキサゾリンおよび2-イソプロペニル-2-オキサゾリンのような低分子量化合物は、毒性の化合物群として処理される。吸入による可能性ある誤出は、水非混

和性溶剤中の2-アルケニル-2-オキサゾリンに比べて2-アルケニル-2-オキサゾリンの水溶液を使用した時減少する。本発明のこれらの改良は従来の方法より経済的、かつ安全性の点で、利点をもたらす。

不溶和カルボン酸の2-イソシアナトアルキルエステルを製造する従来方法は多工程方法において高価な薬品から作られた2-アルケニル-2-オキサゾリンを利用した。生成物の収率は又低い。1966年発行のアングウ(Angew)78巻113頁以後参照。

本発明の方法は(A)2-アルキル-2-オキサゾリンとホルムアルデヒドとを反応させ、2-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリンを形成し、(B)その2-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリンを脱水し、2-アルケニル-2-オキサゾリンを形成し、(C)その2-アルケニル-2-オキサゾリンの水溶液に緩縮する水および2-アルケニル-2-オキサゾリンからなる揮発性組成物を分離するこ

とによつて作られた2-アルケニル-2-オキサゾリンの水溶液を必要とする。

その2-アルケニル-2-オキサゾリンの水溶液を製造する好ましい方法は1976年6月23日に出願された米国特許出願699,091に対応する出願に記載されている。

適当な2-アルキル-2-オキサゾリンは、その2-アルキル基が1~3個の炭素原子を含むオキサゾリンである。その2-アルケニル-2-オキサゾリン類が水溶性である限り、そのオキサゾリン環は任意に4-および/又は5-環位に例えばアルキル基のような不活性置換基を含んでいても良い。そのもつとも好ましい2-アルキル-2-オキサゾリン類は2-メチル-2-オキサゾリンおよび2-エチル-2-オキサゾリンである。

オキサゾリン対ホルムアルデヒドのモル比は1:1以上である時、好ましい2-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリンの収率は最大である。普通、ホルムアルデヒド1モルにつき2-アルキル-2-オキサゾリン少なくとも

1.5モルが使用される。反応体の好ましい割合は、ホルムアルデヒド1モルにつきオキサゾリン2~10モルである。もつとも好ましい割合はホルムアルデヒド1モルにつきオキサゾリン3~5モルである。

その2-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリンの収率は、無水の条件又実質上無水の条件で工程Aを実施することによつて又最大になる。そのオキサゾリン反応体は例えばモレキユラーシーブ又は固体の水酸化ナトリウムのような乾燥剤を使って予め乾燥されることが好ましい。95%以上のホルムアルデヒド含量を有するパラホルムアルデヒドは好ましいホルムアルデヒド原である。

工程Aはその反応を促進し、そして望ましい生成物の分解温度以下である適当な温度で行なわれる。満足すべき反応速度は90℃~115℃の温度で観察された。95℃~110℃の温度が好ましい。これらの温度で2~8時間の反応時間が普通である。もし所望なら、ベンゼン又はトルエン

のような不活性有機溶剤が使用できる。その方法を溶剤を使用せずに実施することが好ましい。

その2-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリンは普通の技術によつて工程Aの反応生成物から回収される。減圧でその2-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリンの分解温度以下の温度での分別蒸留が好ましい。その過剰の2-アルキル-2-オキサゾリンおよび水が最初に共蒸留し、そして回収される。その2-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリン類は高沸点である。それらは、例えば落下フィルム蒸留器を使って蒸留のような普通の技術によつてさらに精製される。

その?-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリンは、その反応体をアルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物と接触させることによつて脱水され、2-アルケニル-2-オキサゾリンを形成する。その脱水反応は、例えは10~150mmHgの減圧のもとで95℃~200℃の温度で行なわれる。

脱水触媒としてそのアルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物の効率は、熱水中のその水酸化物中の溶解性と相関関係の傾向である。ヒドロキシドの溶解性が高い程、触媒の効率が高い。その好ましい触媒は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、および水酸化バリウムである。水酸化ナトリウムがもつとも好ましい。

その脱水工程はバッチ式又は連続式で実施できるが、その連続式が好ましい。その連続式方法において、その2-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリンを、所望の反応温度で脱水触媒に加える。その2-アルケニル-2-オキサゾリン生成物を減圧下で反応温度で蒸発し、そしてその反応容器から水と共に共蒸留される。その2-(α -ヒドロキシメチルアルキル)-2-オキサゾリンは、その2-アルケニル-2-オキサゾリン/_水混合物がオーバヘッドとして除去されるのと実質上同じ速度でその反応容器中に貯留される。室温まで冷却された時、その生成物は、水および2-アルケニル-2-オキサゾリンの溶

液である。

その反応温度で液体である不活性溶媒は、脱水工程において使用できる。ポリアルキレングリコールの低級アルキルモノエーテルはアルカリ金属およびアルカリ土類金属水酸化物用の溶剤であり、そしてこの工程において好ましい。適した化合物は、例えはジエチレングリコールおよびトリエチレングリコールのメチル、エチル、プロピルおよびブチルエーテルを含む。その好ましい溶媒は、水酸化ナトリウムが触媒として使用される時、トリエチレングリコールのモノメチルエーテルである。

2-アルケニル-2-オキサゾリンの粗水溶液が本発明方法において有用であることは驚くべきことである。その2-アルケニル-2-オキサゾリンの水溶液は、それ自体その反応混合物に加えることができ。又はその反応混合物に加える前に水でさらに稀釈できる。水非混和性溶剤と共に2相を生じさせるために十分量の水がその反応混合物中に存在することが重要である。2-アルケニ

ル-2-オキサゾリンは効果的なカップリング剤である。その反応混合物中に不十分量の水は望ましくない單一相を生じさせる。オキサゾリン反応体1モルにつき水少なくとも1.5モルがその反応混合物中に使用されることが好ましい。もつとも好ましい水の量は、オキサゾリン反応体1モルにつき水少なくとも2.5モルである。

ホスゲンが不活性水非混和性有機溶剤中において溶液として使用される。適した溶剤の例は、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびジイソプロピルベンゼンのような炭化水素およびメチレンクロライド、クロロホルム、クロロベンゼンおよびオルソージクロロベンゼンのような塩素化炭化水素を含む。このような溶剤の混合物は又使用できる。メチレンクロライドは好ましい溶剤である。

適した塩酸受容体は、例えは水酸化ナトリウムおよびカリウム、炭酸ナトリウムおよびカリウム、リン酸ナトリウムおよびカリウム、トリエチルアミンおよびビリジンのような無機および有機塩基

を含む。無機水溶性塩基はコストおよび取扱い容易性のため好ましい。水酸化ナトリウムが最も最も好ましい酸受容体である。

2-イソミアノタルキルエステルを形成させるための反応工程は、-30°C~25°Cの温度、好ましくは-10°C~15°Cそしてより好ましくは0°C~10°Cの温度で普通行なわれる。この反応工程は、厳しく攪拌そして冷却しながら、反応容器中に予め冷却した2-アルケニル-2-オキサゾリンの水溶液、予め冷却したホスゲンの有機溶液、そして予め冷却した塩酸受容体の水溶液を同時に導入することによって行なわれることが好ましい。この反応は実質上瞬間に起き、そしてその反応体を完全に混合した時普通完了する。この工程はバッチ式又は連続的に実施できる。

不飽和カルボン酸の2-イソミアノタルキルエステルは、例えば蒸留のような普通の技術によつて反応混合物の有機相から回収される。加水分解による損失を最小にするためできるだけ早くその有機相からその生成物を回収することによつて

生成物収率は最大になる。

実施例1A 2-イソプロペニル-2-オキサゾリンの製造

2-エチル-2-オキサゾリン(594g; 6.0モル)および95%バラホルムアルデヒド(63.2g; 2.0モル)を、機械的攪拌器および凝縮器付の反応容器に充填した。その反応混合物を攪拌しながら100°Cまで加熱し、そして4時間これらの条件下で保持した。その反応混合物のサンプルはそれから蒸気相クロマトグラフによつて分析され、次の結果を得た。2-エチル-2-オキサゾリン6.07重錠%、2-(α-ヒドロキシメチルエチル)-2-オキサゾリン3.79%、残りの1.4%は同定できなかつた。このデータに照して、2-エチル-2-オキサゾリンの転換率は98.5%であり、そして2-(α-ヒドロキシメチルエチル)-2-オキサゾリンの収率は96.5%であつた。その過剰の2-エチル-2-オキサゾリンを、減圧下の蒸留によつてその反応混合物から除去し、所望の2-(α-ヒドロキシ

メチルエチル)-2-オキサゾリンを残した。

水酸化ナトリウムビーズ(60.0g; 1.5モル)を、機械的攪拌、滴下漏斗および1/4インチ(0.64cm)ガラスピーブルで充填された蒸留塔付の反応容器に加えた。この物質を、150mmHgの圧力で約175°Cの温度まで加熱した。この加熱した系に1分間約1gの速度で上部から2-(α-ヒドロキシメチルエチル)-2-オキサゾリン(重合抑制剤100PPMを含む)を加えた。蒸留塔を通したすべての揮発分は、冷いトラップに集められ、そして内部標準として1, 2, 4-トリクロロベンゼンを使って蒸気相によつて分析された。その混合物は未反応2-エチル-2-オキサゾリン2.5重錠%、水1.1.7重錠%及び2-イソプロペニル-2-オキサゾリン8.5.8重錠%を含んであつた。これは2-イソプロペニル-2-オキサゾリンの97.8%収率を示す。

トリエチレングリコールのモノメチルエーテルおよび少量の水に溶解した水酸化ナトリウムを使って脱水が行なわれた時、同様の回収率が得られ

た。このような脱水の系に関して得られたデータは、反応媒体としてこの物質を使つてその水酸化ナトリウム触媒の効果的な寿命は延長されることを示す。

実施例1B 2-イソニアントエチルメタクリレートの製造

3層入りのジャケット反応容器にメチレンクロライド100mlを充填し、そして約0°Cまで冷却した。水1.77ml中の2-イソプロペニル-2-オキサゾリン(100g)の溶液、メチレンクロライド400ml中のホスゲン(131.5g)の溶液、そして水中の水酸化ナトリウム3.5重錠%の溶液25.0mlを、攪拌及び冷却しながら反応容器中に同時に加えた。10°C~18°Cに保持された温度でまわしながら約50分間にわたつてその3つの薬品を加えるような添加速度であつた。攪拌を2分間継続そしてその層を分離した。その有機層を硫酸重炭酸水溶液100mlで2回洗い、硫酸ナトリウム上で乾燥し、そして減圧下で濃縮した。その無色の濃縮物は、フェノチアジン0.1g

で抑制されそして所望の生成物は46-47℃／
0.4 mmHgで沸騰する無色液体(133.6g)と
してそこから回収された。

特許出願人 ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー

代理人 弁理士 湯浅恭三
(外2名)

特開昭54-5921(5)

手続補正書

昭和53年7月19日

特許庁長官熊谷善二殿

1. 事件の表示

昭和53年特許願第 72003号

2. 発明の名称

不飽和カルボン酸の2-イソシアナートアルキル
エステルを製造する方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

名称(72003)ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室

氏名 (2770) 弁理士 湯浅恭三

5. 補正の対象

委任状及訳文

出願人の代表者名を記載した願書

タイプした明細書

6. 補正の内容

別紙の通り(尚、明細書の内容には変更なし)

